

⑯ 公開特許公報 (A)

昭61-259942

⑯ Int. Cl.

B 65 D	1/00
B 32 B	1/02
	27/00
// B 29 B	11/08
B 29 C	45/16
	51/14

識別記号

B - 6727-3E
6617-4F
7112-4F
7425-4F
7179-4F
7425-4F

⑯ 公開 昭和61年(1986)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑯ 発明の名称 紋り成形多層容器及びそれに用いるプランク

⑯ 特願 昭60-98012

⑯ 出願 昭60(1985)5月10日

⑯ 発明者 野原繁三 横浜市保土ヶ谷区鎌谷町347-75

⑯ 発明者 平田貞夫 鎌倉市玉縄2-17-33

⑯ 発明者 木村清 横浜市戸塚区上郷町2224-20

⑯ 出願人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

⑯ 代理人 弁理士 鈴木郁男

明細書

1. [発明の名称]

紋り成形多層容器及びそれに用いるプランク

2. [特許請求の範囲]

(1) 配向性、耐クリープ性樹脂の内外表面層及びガスバリアー性樹脂の中間層から成る積層体で構成され、紋りにより導内化された胸部、胸部下端に達する閉塞底部及び胸部上端に設けられたフランジ部を備えた紋り成形多層容器において、

該配向性耐クリープ性樹脂内外表面層は容器の全周にわたつて面方向に連続しており、該ガスバリアー性樹脂中間層は少なくとも底部から胸部にわたつて連続していると共に、内外表面層間に完全に封入されており且つ該ガスバリアー性樹脂中間層の端縫はフランジ部の途中に達するよう設けられている紋り成形多層容器。

(2) 多層プラスチックから形成された円板の形状を有し、延伸成形により有底紋り形状容器

を製造するためのプランクであつて、

該プランクはエチレンテレフタレート単位を主体とする内外表面層と該ポリエチレン層間に完全に封入されたガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層とから成り、

該中間層のプランク外周辺部の厚み(1)は該中間層のプランク中心部の厚み(2)の1.5乃至150倍の厚みを有することを特徴とする延伸成形用プランク。

3. [発明の詳細な説明]

産業上の利用分野

本発明は紋り成形多層容器及びそれに用いるプランクに関するもので、より詳細には、紋り成形の作業性に優れ、しかもガスバリアー性と分子配向効果と共に優れた多層容器及び該容器を製造するのに有効なプランクに関する。

従来の技術及び発明の技術的課題

従来、紋り成形法による容器としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン等の容器があり、適度の透明性や剛性を有し、ジャム、

ママレード、チヨコレート、味噌その他の容器に広く使用されている。

しかしながら、ポリ塩化ビニルの絞り成形容器は透明性やガスバリヤー性に優れているが剛性が劣つており、ポリスチレンの絞り容器は透明性には優れているが、ガスバリヤー性や剛性に劣り、またポリプロピレンの絞り容器はある程度の剛性を有するが、ガスバリヤー性や透明性に劣つており、内容物の保存性、外観等性、加工適性等の点で従来の絞り成形容器は満足し得るものではなかつた。

更に、上記欠点を改善するために内外層をポリプロピレンとし、中間層をエチレン-ビニルアルコール共重合体とした多層シートのプランクを共押出成形し、このプランクを延伸絞り成形法により成形した多層容器も提案されている(特公昭59-33113号公報)。

しかしながら、これらの多層プリフォームを実際に延伸絞り成形するときには、ポリプロピレンに比してエチレン-ビニルアルコール共重合体の

いる端部から吸湿されガスバリヤー性の低下を招き、その結果、内容物の保存期間が短かくなるという問題がある。

発明の概旨

本発明者等は、熱可塑性ポリエチレン等の配向性、耐クリープ性樹脂の内外層とエチレン-ビニルアルコール共重合体等のガスバリヤー性中間層とから成る延伸絞り成形容器及びそれに用いるプランクを製造するに際し、該中間層を共射出により内外層間に完全に封入し、特に、プランクの外周部分付近の中間層の厚みを、中央部の中間層の厚みよりも厚くするときには、プランクの延伸絞り成形の作業性が顕著に向うし、これによりガスバリヤー性中間層に破断、クラック等のトラブルを生じることなしに、耐クリープ性樹脂内外層及びガスバリヤー性中間層の全てに有効な分子配向を付与し得ることを見出した。

本発明者等は更に、上記利点は耐クリープ性樹脂内外層とガスバリヤー性中間層との間に格別の接着剤を設けない場合にも可能となるという驚く

延伸作業性が極めて悪いという障害に遭遇する。即ち、エチレン-ビニルアルコール共重合体は成形条件下で伸びが小さく、延伸に際して破断、クラック、ピンホール等の欠点が生じ易い。特に、配向性樹脂とエチレン-ビニルアルコール共重合体との積層物を延伸成形する場合には、両樹脂層の接着が不十分であるときには、このような破断、クラック等の欠陥が該共重合体層に顕著に生じ易いと言われている。

対応、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリエチレンとの間には殆んど熱接着性が得られないため、両樹脂層の間に格別の接着剤樹脂層を介在させることが必要であると考えられており、その接着剤樹脂の探索に多くの努力が払われている。

さらに、中間層のエチレン-ビニルアルコール共重合体の湿度依存性が非常に大きいため、従来のプランクから絞り成形された多層容器は、フランジ部の端部において中間層が露出しているためエチレン-ビニルアルコール共重合体が露出して

べき事実を見出した。

発明の目的

即ち、本発明の目的は、延伸絞り成形の作業性に優れ、しかもガスバリヤー性と分子配向効果とに優れた多層容器及び該容器の製造を可能とする延伸絞り成形用プランクを提供するにある。

本発明の他の目的は、ポリエチレン内外表面層とエチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層とから成り、これらの両樹脂層の延伸による分子配向が格別の接着剤なしに可能となる延伸絞り成形用プランクを提供するにある。

発明の構成

本発明によれば、配向性、耐クリープ性樹脂の内外表面層及びガスバリヤー性樹脂の中間層から成る積層体で構成され、絞りにより薄肉化された脚部、脚部下端に連なる閉塞底部及び脚部上端に設けられたフランジ部を備えた絞り成形多層容器において、該配向性耐クリープ性樹脂内外表面層は容器の全域にわたつて面方向に連続しており、該ガスバリヤー性樹脂中間層は少なくとも底部から

肩部にわたつて連続していると共に、内外表面層間に完全に封入されており且つ該ガスバリヤー性樹脂中間層の端部はフランジ部の途中に達するよう設けられている絞り成形多層容器及び多層プラスチックから形成された円板の形状を有し、延伸成形により有底絞り形状容器を製造するためのプランクであつて、該プランクはエチレンテレフタレート単位を主体とする内外表面層と該ポリエチレン層間に完全に封入されたガスバリヤー性熱可塑性樹脂の中間層とから成り、該中間層のプランク外周辺部の厚み(t_1)は該中間層のプランク中心部の厚み(t_2)の1.5乃至150倍、特に3乃至50倍の厚みを有することを特徴とする延伸成形用プランクが提供される。

発明の実施の態様

本発明を、添付図面に示す具体例に基づいて以下に詳細に説明する。

尚、以下の説明では、耐クリープ性樹脂の代表例として熱可塑性ポリエチレン、ガスバリヤー性樹脂の代表例としてエチレン-ビニルアルコール

述する通り、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出量及び溶融粘度を変更させることで容易に行われる。

本発明による延伸絞り成形容器は、従来のこの種の容器には認められない顯著な特徴を有している。即ち、延伸絞り成形容器壁の厚みは、容器の各位置や延伸の程度によつてもかなり相違するが、ガスバリヤー性中間層8の厚みの全体の厚みに対する比は、底部4の中央において最も小さく且つ肩部上方に向つて移行するにつれて次第に大となる傾向を有する。

今、中間層の厚み比(C)は、下記式

$$C = \frac{t_C}{t_A + t_B + t_C} \quad \dots (1)$$

式中、 t_A は配向性、耐クリープ性樹脂外層の厚みを表わし、 t_B は配向性、耐クリープ性樹脂内層の厚みを表わし、 t_C はガスバリヤー性樹脂中間層の厚みを表わす、で表わされ、一方容器各部分における中間層厚み比の分布は容器底部、肩部、肩部の中心における

共重合体を次々挙げて説明するが、本発明はこれらの組合せに限定されない。

容器の構造及び作用効果

本発明の延伸多層プラスチック容器の全体の配置を示す第1図及びその部分断面構造を示す第2図において、この容器1は厚肉の口部(フランジ部)2、薄肉の肩部3及び閉塞底部4を有している。

この容器は、ポリエチレンの如き配向性、耐クリープ性樹脂から成る内表面層6及び外表面層7と、これらの間に完全に封入されたエチレン-ビニルアルコール共重合体の如きガスバリヤー性樹脂の中間層8とから成つている。この中間層8は、器壁のどの部分においても表面に露出することなく、しかも底部、肩部、肩部の全てにわたつて中間層として存在している。第1図に示す通り、口部2の先端には中間層8は存在しないが、口部(フランジ部)2の先端近く迄中間層8が介在するようにしてよいし、口部2には中間層8が介在しないようにしてもよい。このような変更は、後

中間層厚み比を夫々 C_B 、 C_C 、 C_B とすると、 C_C/C_B 、 C_B/C_C を比較することにより評価できる。

本発明の延伸絞り成形容器は、下記に示す中間層厚み比の分布を有する。

$$C_C/C_B = 1.1 \text{ 乃至 } 5.0,$$

$$\text{特に } 1.3 \text{ 乃至 } 3.0.$$

$$C_B/C_C = 1.1 \text{ 乃至 } 2.00,$$

$$\text{特に } 1.5 \text{ 乃至 } 1.50.$$

また、容器底部直下における中間層厚み比を C_N とすると

$$C_N/C_B = 1.3 \text{ 乃至 } 5.00,$$

$$\text{特に } 1.5 \text{ 乃至 } 2.00$$

にあることが望ましい。

本発明によれば、中間層厚み比に上述した分布を与えることにより、容器壁を通してのガス透過を減少させる上で極めて顯著な改善が行われる。即ち、多層プランクを延伸絞り成形に付した際、最も強く延伸される部分、即ち最も薄肉化される部分は、フランジ部の直下付近であることが見出された。例えば多層プランクをフランジ部直下部

分から底部迄の平均面積延伸倍率が4倍となるよう延伸絞り成形したとき、フランジ部直下の倍率は6乃至10倍、胸部の上部で5乃至9倍、胸部の中央で4乃至7倍、胸部の下部で3乃至5倍となることが確かめられている。かくして、延伸倍率が大きい部分では分子配向による物性の改善が行われるとは言え、延伸による容器の薄肉化が著しく、これに伴なつてガスバリヤー層も薄肉化され、容器を通してのガス透過、例えば器外から器内への酸素透過が無視し得なくなるのである。本発明の容器においては、中間層の容器壁全体に対する厚み比を、底部中心において最も小さく、胸部フランジ部直下と上方に行くに従つて次第に大となるように設けたことにより、延伸倍率が大きく、従つて容器厚みが減少した部分に、この容器厚みの減少を補うようにエチレン-ビニルアルコール共重合体等のガスバリヤー層の厚みが増大する分布構造が付与され、その結果として容器全体のガスバリヤー性が顕著に改善されるものである。

封入されて、両樹脂層間の気密性が保たれていること、前述した樹脂層の分布構造にも関連して、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の中間層に、ポリエステル内外層のタガ接着力が作用していること、及び両樹脂層の分子配向による密着効果があることに原因があると思われる。

更に、本発明の容器におけるエチレン-ビニルアルコール共重合体等のガスバリヤー性樹脂層は、ポリエステル内外層と共に有効に延伸されて、面方向に分子配向されている。この分子配向により、エチレン-ビニルアルコール共重合体のガスバリヤーは顕著に向上し、例えば酸素に対する気体透過係数(P_{O_2})は未配向のものの2分の1乃至5分の1という小さい値となる。エチレン-ビニルアルコール共重合体は延伸の困難な樹脂の一つであり、単独の層の形で延伸を行うと、即ち、通常の成形条件で延伸すると破断を生じることが知られている(特公昭57-42493号公報)。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体を延伸可能な樹脂層でサンドイッチした積層体とし、積層体

本発明の容器においては更に、中間層8が内外表面層6、7間に完全に封入されていることにも関連して、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の中間層8とポリエステル等の内外表面6、7との密着状態が、両者の間に全く接着力がないのに、完全に維持されるという全く予想外且つ新規な事実がある。これら両樹脂層に全く乃至は殆んど接着力がない事実は、この容器の胸部を厚み方向に截断した場合、ポリエステル内外層と中間層との界面で、直ちに或いは僅かの引剥し力(200g/1.5mm巾以下)で層間剥離が起ることにより認められる。しかしながら、この容器は前述した試験を行わず、一体化した状態に保つときには、両樹脂層が完全に密着した外観及び挙動を示し、容器に落下衝撃を加え、或いは程度の変形を加えた場合にも、全く剥離現象を示さず、完全な密着状態が維持されることがわかつた。この理由は、未だ解明されるに至つていないが、ポリエステル等の耐クリープ性樹脂内外表面層の間にエチレン-ビニルアルコール共重合体等の中間層が完全に

の形で延伸すればエチレン-ビニルアルコール共重合体層の分子配向を付与し得ることが知られているが、この場合には、エチレン-ビニルアルコール共重合体と延伸可能樹脂層とを強固に接合することが必須不可欠であり、さもなくば、エチレン-ビニルアルコール共重合体層の破断が生じると言われている(特開昭52-103481号公報)。これに対して、本発明においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体層とポリエステル層との間に接着剤層は全く介在されていず、しかもこれら両樹脂層間には実質上接着力が行われていないにもかかわらず、エチレン-ビニルアルコール共重合体層にも有効に分子配向が付与されるのであつて、これは本発明による驚くべき作用効果であつた。

一般には、胸部中間層を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体は、發光偏光法による面内配向係数($\Delta+\pi$)が0.4以上となるように分子配向されている。

本発明において、エチレン-ビニルアルコール

共重合体層が欠陥のない連続したフィルム層として存在する事実は、容器胸部を厚み方向に裁断し、ポリエステル層から共重合体層を剝離することにより確認される。また、この剥離により、前述した各層の分布乃至分配構造や所定の分子配向の有無も確認される。

次に、本発明のプランクを示す第2図において、このプランクは外周部10と中央部を有する円形の板体から成つている。このプランクから容器を成形した場合、外周部10はフランジ部に相当し中央部11は底部に相当する。

この多層プランクは、ポリエステルから成る表面層12及び13と、これらの間に完全に封入されたエチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層14とから成つている。即ち、この中間層14は、プランクのどの部分においても表面に露出することなく、しかも閉塞底部4及び胸部3の全面にわたつて中間層として存在している。この中間層14は外周部10の先端には存在しないが、外周部のわずか内側に中間層外周辺部15が存在し

ルアルコール共重合体中間層先端部15が他の部分に比して著しく厚く、中間層は全体として楔型の断面をなしている。この特徴の故に、プランクの延伸成形時には、中間層14はその肉厚先端部においてポリエステル表面層12、13間で強固に保持され、その結果として中間層14の位置ずれや、すべりを生じることなしに、良好な延伸成形作業が行われるのである。

既に述べた通り、エチレン-ビニルアルコール共重合体は、ポリエステル等に比して延伸成形性能に劣る樹脂である。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリエステルとの間には殆んど接着性がなく、従来の延伸成形法では、両者の間に強固な接着が行われていないときには、エチレン-ビニルアルコール共重合体層に破断やクラックが発生し易いことも既に指摘した通りである。これに対して、本発明によれば、中間層14と表面層12、13との間に接着が全く行われていない場合にさえも、中間層14と表面層12、13との機械的係合が全延伸成形工程を通して緊密に

ている。

本発明のプランクは、従来のものには認められない幾つかの特徴を有している。即ち、第2図乃至第3図の断面図から明らかに、中間層14は、中央部11で最も薄く、胸部3の下方から上方に行くに従つて厚みが次第に増大し、その外周辺部15において厚みが最大となつて厚みの分布構造を有している。この厚みの分布の勾配は、中間層の中央部11の厚みを t_1 、中間層外周辺部15の厚みを t_2 としたとき、 t_1/t_2 の比で表わされる。本発明のプランクにおいて、中間層厚みの分布の勾配(t_1/t_2)は一般に1.5乃至5.0、特に3乃至5.0の範囲内にある。

本発明によれば、エチレン-ビニルアルコール共重合体中間層に、このような厚み分布を与えることにより、延伸絞り成形の作業性の点で顕著な利点が達成され、更に最終的に得られる多層プラスチック容器のガスバリアー性や分子配向効果の点でも極めて顕著な利点が達成される。

本発明のプランクにおいては、エチレン-ビニ

ルアルコール共重合体中間層先端部15が他の部分に比して著しく厚く、中間層は全体として楔型の断面をなしている。この特徴の故に、プランクの延伸成形時には、中間層14はその肉厚先端部においてポリエステル表面層12、13間で強固に保持され、その結果として中間層14の位置ずれや、すべりを生じることなしに、良好な延伸成形作業が行われるのである。

しかも、本発明によれば、延伸成形作業性の向上により、エチレン-ビニルアルコール共重合体層もポリエステル表面層と共に効率的に延伸させて面方向に分子配向させることが可能となる。この分子配向により、エチレン-ビニルアルコール共重合体のガスバリアー性は顕著に向上し、例えば酸素に対する気体透過係数(P_{O_2})は未配向のものの2分の1乃至4分の1という小さい値となる。

更に、プランクの延伸絞り成形では、成形される容器の各部分によつて延伸倍率は著しく相違する。一般に、延伸倍率が最も高くなるのは、フランジ部直下であり、例えば平均面積延伸倍率が4倍の場合、肩部の面積延伸倍率は8乃至10倍に達する。かくして、容器のフランジ部直下では分

子配向によるガスバリアー性の向上効果があるとしても、器壁の厚み、従つてガスバリアー性中間層の厚みが減少することの結果として容器全体としてのガスバリアー性が減少するという不利益を生じる。本発明においては、延伸倍率が最も小さい底部中間層を最薄肉とし、延伸倍率が最も高くなる胴部上方(容器のフランジ部直下に対応する部分)に向けて内厚を増大させることにより、ガスバリアー中間層の厚みが小さくなるのを補つて、容器全体のガスバリアー性を向上させることができとなるものである。

本発明の延伸絞り成形用ブランクは、後述する製法にも関連して従来のこの種のブランクには認められない付加的特徴を有している。即ち、エチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層14がポリエステルの両表面層12、13よりも薄肉で、しかも表面層12、13と中間層14とは、ブランク9を厚み方向に裁断した状態では200 μ /1.5cm巾以外の低い屈曲強度を示すにもかかわらず、一体化したブランクの形では勿論のこと、延

一ルなどのグリコール成分を挙げることができる。

用いる熱可塑性ポリエステルは、器壁の機械的性質の点からは、固有粘度[η]が0.5以上、特に0.6以上であることが望ましい。更にこのポリエステルは顔料・染料等の着色剤、紫外線吸収剤、荷電防止剤などの添加剤を含有することも出来る。

配向性、耐クリープ性樹脂の他の例としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフエニレンオキサイド、ポリフエニレンサルフアイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ-4-メチルベンテン-1、ポリブロビレン、耐衝撃性ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル/スチレン共重合体、ポリ塩化ビニル等を挙げることができる。

本発明においては、ガスバリアー性樹脂層として、ビニルアルコール含有量が40乃至85モル%、特に50乃至80モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いることが重要である。

即ち、エチレン-ビニルアルコール共重合体は、

伸成形に付した場合でも、また最終容器の形でも全く剥離傾向を示さないことである。

素 材

本発明においては、熱可塑性ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート(PET)が好適に使用されるが、ポリエチレンテレフタレートの本質を損わない限り、エチレンテレフタレート単位を主体とし、他のポリエステル単位を含むコポリエステルをも使用し得る。このようなコポリエステル形成用の共重合成分としては、イソフタル酸・ α -ターオキシエトキシ安息香酸・ナフタレン2,6-ジカルボン酸・ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸・5-ナトリウムスルホイソフタル酸・アジビン酸・セバシン酸またはこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分、プロピレングリコール・1,4-ブタンジオール・オオベンチルグリコール・1,6-ヘキシレングリコール・シクロヘキサンジメタノール・ビスフエノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコ

ールなどのグリコール成分を挙げることができる。用いる熱可塑性ポリエステルは、器壁の機械的性質の点からは、固有粘度[η]が0.5以上、特に0.6以上であることが望ましい。更にこのポリエステルは顔料・染料等の着色剤、紫外線吸収剤、荷電防止剤などの添加剤を含有することも出来る。

ガスバリアー性に最も優れた樹脂の一つであり、そのガスバリアー性や熱成形性はビニルアルコール単位含有量に依存する。ビニルアルコール含有量が40モル%よりも小さい場合には、上記範囲内にある場合に比して、酸素や炭酸ガスに対する透過度が大きく、ガスバリアー性を改善するという本発明の目的には適さず、一方この含有量が85モル%を越えると、水蒸気に対する透過性が大きくなると共に、溶融成形性が低下するのでやはり本発明の目的に適さない。

エチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体を、そのケン化度が96%以上、特に99%以上となるようにケン化することにより得られるが、この共重合体は、上記成分以外に、酸素や炭酸ガス等へのペリヤー性を損わない範囲内で、例えば3モル%迄の範囲内で、プロピレン、ブチレン-1、イソブチレン等の炭素数3以上のオレフィンを共単量体成分として含有していてもよい。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の分子量

は、フィルムを形成し得るに足る分子量であれば特に制限はないが、一般には、フェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中、30℃の温度で測定して、固有粘度[η]が0.07乃至0.17dL/gの範囲にあるのがよい。

ガスバリアー性樹脂の他の例としては、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、不飽和ニトリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ガスバリアー性ポリエステル等を挙げることができる。

以下の例でも、耐向性、耐クリープ性樹脂としてポリエステル、ガスバリアー性樹脂としてエチレン-ビニルアルコール共重合体を夫々代表させて説明する。

本発明においては、後に詳述する通り、射出金型のキャビティ内で、ポリエステルとエチレン-ビニルアルコール共重合体との明確に区別された層状の流れを形成させることができ、容器のガスバリアー性の点で重要となる。このためには、ポリエステル及びエチレン-ビニルアルコール共重合体として、構造粘性指数の差が0.1乃至1.0、特

は、用いるポリエステル及びエチレン-ビニルアルコール共重合体の分子量及び分子量分布を選ぶことにより、構造粘性指数の差を前述した範囲とすることができます。

製法

本発明の多層ブランクの製造に用いる共射出装置を示す第4図において、射出金型21・22との間にはブランクに対応するキャビティ23が形成されている。金型21のブランク下部に対応する位置にはゲート24があり、ホットランナーノズル25及びホットランナーブロック26を経て二台の射出機27及び28に接続されている。主射出機27はポリエステル射出用のもので、バレル29及びその内部のスクリュー30を備えている。副射出機28はエチレン-ビニルアルコール共重合体射出用のもので、バレル31及びその内部のスクリュー32を備えている。ブロック26及びノズル25には、ポリエステル射出用の断面が環状のホットランナー33と、その中心に位置するエチレン-ビニルアルコール共重合体射出用

に0.05乃至5の範囲内にある組合せを使用するのがよい。

本明細書において、構造粘性指数とは、両方の樹脂の内の高い方の融点よりも5℃高い温度において、100℃以上でのメリ速度で溶融体の流動曲線から求められる値であり、より詳細には、ズリ応力τ (kg/cm²)のlog値を縦軸、及びメリ速度v (cm/s)のlog値を横軸として値をプロットし、この曲線に近似させた直線から、式 $\log \tau = \frac{1}{\alpha} \log v$ のαとして求められる値である。

この構造粘性指数の差が前記範囲よりも小さい場合には、後述する共射出に際して、両樹脂層の混じり合いを生ずるようになり、ブリフォーム中に明確に区別されたエチレン-ビニルアルコール共重合体の連続した完全な層を形成させることができなくなる。また、この構造粘性指数の差が上記範囲よりも大きくなると、共射出そのものが困難となる傾向がある。

溶融体の構造粘性指数は、樹脂の分子量、分子量分布及び化学構造に依存する。本発明において

のホットランナー34とがあり、これらは同軸で且つノズル25の先端近傍で合流するよう設計されている。ポリエステル射出用スプル-35はスプルーブッシュ36を介してホットランナー34に接続され、一方エチレン-ビニルアルコール共重合体射出用スプル-37はスプルーブッシュ38を介してホットランナー34に接続されている。射出すべき樹脂をバレル29(31)内に溶融し、スクリュー30(32)の回転によりバレル29(31)内に貯留した後、スクリュー30(32)を前進させて、溶融樹脂をスプル-35(37)、ホットランナー33(34)及びゲート24を介してキャビティ23内に射出するが、本発明によれば、ポリエステル及びエチレン-ビニルアルコール共重合体の射出を次の条件で行なう。

ポリエステル及びエチレン-ビニルアルコール共重合体の射出時間と射出圧力との関係を示す第5図において、図中のアルファベット記号A-Eは、第6-1乃至6-2図の説明図に対応するものである。

先ず、ポリエステル射出用スクリューの口を前進させ、キャビティ23内に一定圧力下で一次射出させる。第6-1A図はポリエステルが射出直前の状態であり、ポリエステル40がノズル25の先端部にあるが、エチレン-ビニルアルコール共重合体41はホットランナー34の先端に留まっている。ポリエステルの射出に伴なつて、第6-1B図に示す通り、キャビティ23の途中迄が一次射出ポリエステル40で充満される。

ポリエステルの所定の一部の量を射出した段階、即ち射出時間t₁経過後に、エチレン-ビニルアルコール共重合体射出用のスクリュー2を前進させ、キャビティ23内にエチレン-ビニルアルコール共重合体41を射出させる。この場合、キャビティ23の表面の部分では、一次射出ポリエステル40が金型との接触より固化されているか、或いは固化されていないとしても粘度の極めて高い状態となつており、従つて、射出されたエチレン-ビニルアルコール共重合体41は、ポリエステル充満層のほぼ中心面に沿つてキャビティ先端部

23の先端近傍迄行われるが、二次射出の最終段階、即ち時点t₂では、第6-1C図に示す通り、二次射出ポリエステル42がキャビティ先端44に達して射出サイクルが終了する。

本発明によれば、一次射出ポリエステルの外表面層とエチレン-ビニルアルコール共重合体層の間に、ポリエステルを二次射出し、この二次射出によりエチレン-ビニルアルコールをプランク先端近傍迄延させることができ、更に、エチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層をポリエステル間に完全に封じ込めることが可能となる。

この際、本発明によれば、射出金型21の冷却速度と、各樹脂の射出タイミング乃至は速度とを、中間層厚みが前述した分布をとるように行う。この点について説明すると、中間層樹脂41は、それ自体の射出圧で次いで二次射出ポリエステル42の射出圧で、一次射出ポリエステル40の内外表

へ向けて流动し、該共重合体の中間層を形成する。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出が終了した時点t₃で、残余のポリエステルの二次射出を行う。第6-1D図は、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出終了時の状態を示し、第6-1D図はポリエステルの二次射出がキャビティ内に行われた初期の状態を示す。

二次射出ポリエステル42は、キャビティ外面側のポリエステル層40とエチレン-ビニルアルコール共重合体層41との間に流入し、エチレン-ビニルアルコール共重合体層41をキャビティ内面側に押圧すると共に、この二次射出ポリエステル42がエチレン-ビニルアルコール共重合体層をキャビティ先端に向けて引伸ししながら、自身もエチレン-ビニルアルコール共重合体層41と一次射出ポリエステル外表面層40との間を、キャビティ先端に向けて前進する。

二次射出ポリエステル42の前進とそれに伴なつエチレン-ビニルアルコール共重合体層41の引伸しとは、第6-1E図に示す通り、キャビティ

面間をキャビティ先端に向けて進行する。中間層樹脂41の温度が高く、従つてその溶融粘度が低い条件下では、中間層樹脂は薄く展延され、一方逆の条件では中間層樹脂は厚い状態で留まることになる。この分布構造を与えるには、例えば中間層樹脂が、ノズル25の近傍において相対的に高温に維持され且つキャビティ先端に行くに従つて比較的低温に維持されるように射出金型温度を調節する。そのために、金型キャビティのノズル側が比較的高温、キャビティのノズル反対側が比較的低温となるように温度調節する。また、中間層樹脂の射出及びポリエステル樹脂の二次射出がゆっくり行われるときには、中間層樹脂に対する冷却効果が厚みの分布の勾配が大きくなり易い。

本発明において、中間層厚み比に勾配がある分布構造をとることが望ましくそのためには、射出金型のキャビティにおけるノズル側の温度(t₁)をノズル反対側の温度(t₂)に関して、

$$100^{\circ}\text{C} \geq t_1 - t_2 \geq 1^{\circ}$$

特に

$$60^{\circ}\text{C} \geq t_1 - t_2 \geq 3^{\circ}\text{C}$$

でしかも t_1 が 30 乃至 100 度、特に 40 乃至 70 度の範囲とすることが望ましい。

本発明において、ポリエステルの一次射出圧を P_1 、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出圧を P_2 、ポリエステルの二次射出圧を P_3 としたとき、これらの圧力条件はかなり大巾に変化させ得ることが見出された。

一般的に言つて、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出圧 P_2 は、ポリエステルの一次射出圧 P_1 よりも高いことがエチレン-ビニルアルコール共重合体を完全な連続相として形成させる上で有利であり、一方ポリエステルの二次射出圧 P_3 はポリエステルの一次射出圧 P_1 よりもかなり低くても満足すべき結果が得られることが見出された。 P_1 、 P_2 及び P_3 は次の関係にあることが望ましい。

$$P_1 = 60 \text{ 乃至 } 80 \text{ kg/cm}^2 \text{ (ゲージ)}$$

$$P_2 = 80 \text{ 乃至 } 110 \text{ kg/cm}^2 \text{ (ゲージ) で且つ}$$

$$P_1 \text{ の } 1.2 \text{ 乃至 } 1.8 \text{ 倍の圧力。}$$

流動を容易にする階層的作用を行なうことが考えられる。

本発明に用いる共射出成形法において、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出量がエチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層の厚みに関係することは当然であるが、ポリエステルの一次射出量はポリエステル内表面層の厚みに關係し、またポリエステルの二次射出量はエチレン-ビニルアルコール共重合体の中間層の厚み勾配の程度と密接に関連する。

本発明においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体中間層はポリエステル外表面層よりもかなり薄いものであることから、キャビティ容積を V 、ポリエステルの一次射出容量を V_1 、ポリエステルの二次射出容量を V_2 、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出容量を V_3 としたとき、 V_3 を V の 1 乃至 2.0 倍、特に 5 乃至 10 倍とすることが一般に望ましく、一次射出容量と二次射出容量との割合 $V_1 : V_2$ は 30 : 70 乃至 80 : 20、特に 50 : 50 乃至 70 : 30 の容積比にあるこ

$$P_2 = 20 \text{ 乃至 } 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ (ゲージ) で且つ}$$

$$P_1 \text{ の } 0.3 \text{ 乃至 } 0.8 \text{ 倍の圧力。}$$

尚、上述した $P_2 > P_1$ の射出条件では、エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出時に、ポリエステル射出スクリューは実質上停止することが認められたことから、エチレン-ビニルアルコール共重合体は単独でゲートを通過して射出が行われていると確認されるが、勿論エチレン-ビニルアルコール共重合体の射出時にもポリエステルの一次射出を続行し得ることは当然であり、この場合には、第 6-C 図において、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリエステルとの二層の射出が並行すると考えればよい。

本発明において、ポリエステルの二次射出が一次射出よりも小さい圧力で円滑に進行することは特に驚くべき新規知見であつた。この理由は正確には不明であるが、二次射出ポリエステルが抵抗の小さい溶融樹脂間を通過すること及び二次射出ポリエステルと接触するエチレン-ビニルアルコール共重合体の溶融物が二次射出ポリエステルの

とが望ましい。

即ち、 V_3 の値が前記範囲よりも小さくなると、容器のガスバリア性を顕著に改善することが困難となる傾向があり、 V_3 の値が上記範囲よりも大きくなると、ブリッフォームの延伸ブロー特性が低下し、また容器のコストが高くなるという欠点を生ずる。 V_1 の比率が上記範囲よりも小さい場合には、エチレン-ビニルアルコール共重合体がブリッフォーム表面に露出するという致命的な欠点が生じる場合があり、一方 V_1 の比率が上記範囲よりも大きい場合には、エチレン-ビニルアルコール共重合体をブランクの実質上大部分の面積にわたつて中間層として展延させることが困難となる。

延伸絞り成形容器の製法

かくして得られた第 6-D 図に示す構造の多層ブランクを延伸絞り成形に付する。この延伸絞り成形に先立つて多層ブランクを先ずポリエステルの延伸可能温度、一般に 80 乃至 135 度、特に 90 乃至 125 度の温度に維持する。この調温工程は、多層ブランクのポリエステル層が実質上非

結晶状態(アモルファス状態)に維持されるよう、に過冷却した後、熱風、赤外線ヒーター、高周波誘電加熱等のそれ自体公知の加熱機構により、多層プランクを上記温度に加熱することによつて行うこともできるし、また前記射出金型内或いは前記金型内で、多層プランクの温度が前記温度に達する迄冷却乃至は放冷することによつても行うことができる。

延伸絞り成形操作を説明するための第6図及び第7図において、多層プランク9のフランジ部10を保持し得る成形金型4.5及びパッド4.6並びに同軸方向に移動可能なプランジャー4.7、4.8が設けられている。更にパッド4.6とプランジャー4.7との間には流体吹込用の環状通路4.9がある。

多層プランク9をプランジャー4.7と4.8との間に配置すると共にそのフランジ部10を成形金型4.5とホルダー4.6で保持する。多層プランク9をプランジャー4.7及び4.8で圧縮しつつ、プランジャー4.7、4.8を下方に移動して絞り成形すると共に前記通路4.9から流体を吹込むことによつて、多層プランク9は成形金型4.5内で延伸成形されて容器となる。

ことから、種々の内容物に対する容器、特に酸素や炭酸ガス或いは香り成分の透過を遮断する軽量容器として有用であり、例えばビール、コーラ、サイダー、炭酸入り果汁飲料、炭酸入り酒精飲料等の容器として、公知の容器に比してカーボネーションロスが著しく少ないという利点を有する。

実施例

本発明を次の例で説明する。

実施例1

主射出機に固有粘度0.72のポリエチレンテレフタレート(PET)を供給し、副押出機にビニルアルコール含有量70モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)を供給する。

先ず、主射出機より溶融されたPETを約60kg/cm²の圧力で一次射出を行い、次いで、約1秒遅れて一次射出圧力よりも高い射出圧力で80~120kg/cm²圧力コントロールして副射出機より溶融されたEVOHの所定量を約0.9秒間キャビティの温度がコアの温度より約10度低くなるように開温された射出金型内に射出し、最後に主射

出機より前記一次射出圧力よりも低い約30kg/cm²の射出圧力で溶融されたPETを二次射出して、厚さ4mmの2種3層の多層プランクを成形した。

この多層プランクの中間層の厚みは中心部Aで0.12mm部分Bで0.35mm、フランジ部直下Cで0.40mmであつた。

各層の厚みは、胸部の最薄肉部分において

$$t_A = 0.1 \text{ 乃至 } 1.0 \text{ mm}$$

$$t_B = 0.02 \text{ 乃至 } 0.7 \text{ mm}$$

$$t_C = 0.005 \text{ 乃至 } 0.2 \text{ mm}$$

の範囲内にあるのがよい。

ポリエチレン層の分子配向は、螢光偏光法、複屈折法及び密度法等で容易に確認されるが、簡単には密度法で評価できる。一般的に言つて、胸部最薄内部におけるポリエチレンの20℃における密度が1.34乃至1.399/g、特に1.35乃至1.389/gの範囲内となつていれば、有効に分子配向が行われていると言える。

発明の用途

本発明の容器は、前述した優れた特性を有する

出機より前記一次射出圧力よりも低い約30kg/cm²の射出圧力で溶融されたPETを二次射出して、厚さ4mmの2種3層の多層プランクを成形した。この多層プランクの中間層の厚みは中心部Aで0.12mm部分Bで0.35mm、フランジ部直下Cで0.40mmであつた。

この多層プランクを約90℃に加熱して絞り成形装置にて絞り成形し、内容積500ccの容器を成形した。この容器の中間層EVOHの厚みは底部(プランクの部分A相当部)で0.03mm、胸部(プランクの部分C相当部)で0.035mm、フランジ部直下(プランクの部分C相当部)で0.032mmであり、中間層EVOHも高密度に延伸配向され、偏光螢光法による面内配向係数が $l = 2.5$ 、 $w = 2.8$ であり、かつ胸部のPET層の密度が1.365g/cm³であり、低い剥離強度(約209/15mm巾)を有するにも拘らず、中間層EVOHは内・外層PETに完全に封入され、更に胸部及び肩部において良好に配向されているため、4ガスボリュームの炭酸飲料を充填し38℃、6週間の保存テス

トで良好な外観を呈すると共に、高さ 1 口から床面への落下衝撃に対して層間剥離もなくかつ底部の破損もなかつた。また、この容器の酸素透過度は 3.7 cc で容器内 100% RH、外部 20% RH の条件で $1.2 \text{ cc}/\text{m}^2 \text{ 24 H. atm}$ であつて同重量同形状のポリエチレンテレフタレート (PET) 単体の容器では、酸素透過度が $5.6 \text{ cc}/\text{m}^2 \text{ 24 H. 1 atm}$ であり、本発明の容器の酸素透過度は、PET 単体の容器に比べて約 $1/5$ であつた。

比較例

直径が 65 mm、有効長さが 1,450 mm のフルフライ特型スクリューを内蔵した外層用押出機及び内層用押出機、直径が 50 mm、有効長さが 1,100 mm のフルフライ特型スクリューを内蔵した中間層用押出機、3 層用シート用ダイを用いて、内層及び外層が固有粘度 0.75 のポリエチレンテレフタレート、中間層がビニルアルコール含有量 60 モル% のエチレン-ビニルアルコール共重合体であり、各層の厚み比率外層：中間層：内層を 1.00 : 1.5 : 5.0 とし厚さ 3.8 mm のシートを 2 台の押

出機による共押出しで多層ダイスより 2 種 3 層の多層シートを得た。このシートの中間層の厚み比は全長にわたりほぼ同じであつた。得られたシートを 90°C に加熱して実施例 1 と同様に内容積 50.0 cc の容器を成形した。

この容器の中間層 EVOH の厚みは、底部で 0.075 mm、胴部が 0.033 mm、フランジ部直下が 0.025 mm であり、口部端面及び底部ピンチオフ部において中間層の EVOH が露出していた。

この容器を実施例 1 に同様の試験を行つたところ層間剥離強度は約 $2.0 \text{ g}/1.5 \text{ cm}$ 巾と低い値を示し、酸素透過度は約 $2.4 \text{ cc}/\text{m}^2 \text{ 24 H. atm}$ であり本発明の容器の約 2 倍の酸素透過量であり、落下衝撃に対して底部のピンチオフ部が破損した。

4. [図面の簡単な説明]

第 1 図は本発明による絞り成形容器の断面図、第 2 図はプランクの一部断面を示す平面図、第 3 図はプランクの断面図、第 4 図はプランク成形の共射出成形装置、第 5 図は射出時間と射出圧力との関係を示すチ

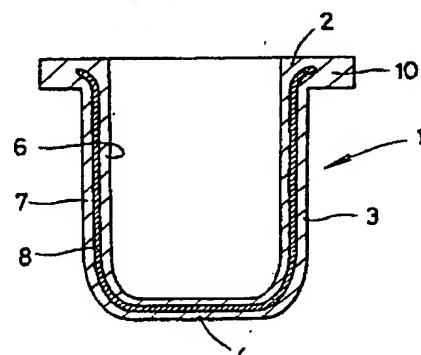
カート、

第 6-4 図乃至第 6-8 図は射出工程を示す説明図、

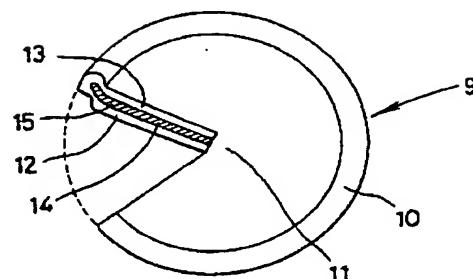
第 7-4 図及び第 7-8 図は絞り成形機の要部断面図である。

1 ……容器、2 ……フランジ部、3 ……胴部、4 ……底部、6 ……内表面層、7 ……外表面層、8 ……中間層、9 ……プランク、21, 22 ……射出金型、24 ……ゲート、26 ……ホットランナーブロック、27 ……主射出機、28 ……回射出機、40 ……一次射出ポリエチレン、41 ……エチレン-ビニルアルコール共重合体、42 ……二次射出ポリエチレン、45 ……成形金型、46 ……ベッド、47, 48 ……プランジャー。

第 1 図



第 2 図



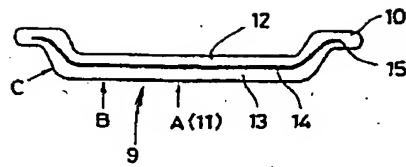
特許出願人

東洋製罐株式会社

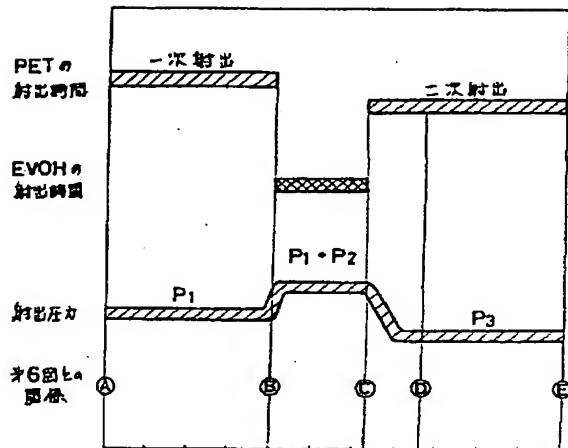
代理人

弁理士 鈴木 郁男

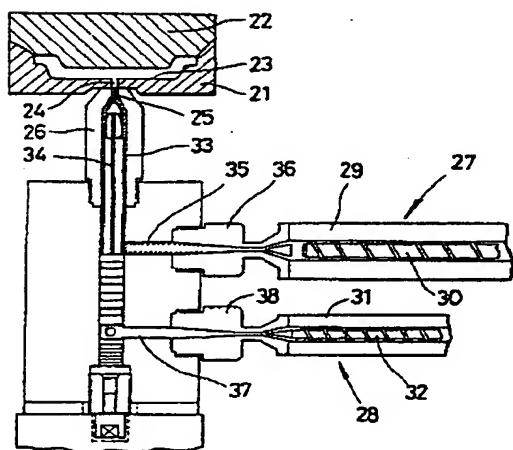
第3図



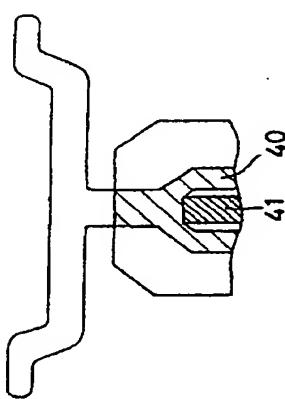
第5図



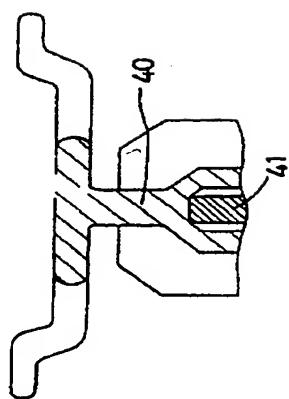
第4図



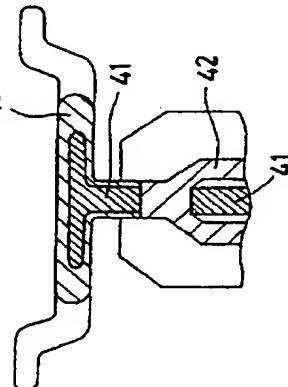
第6-A図



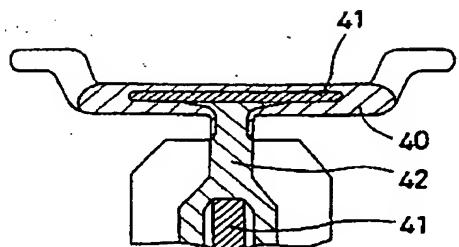
第6-B図



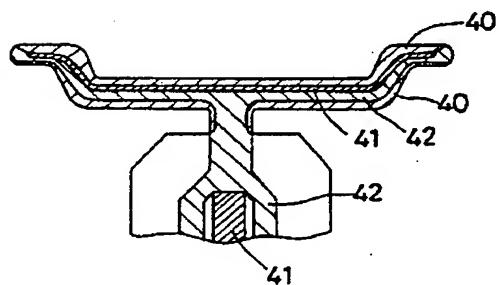
第6-C図



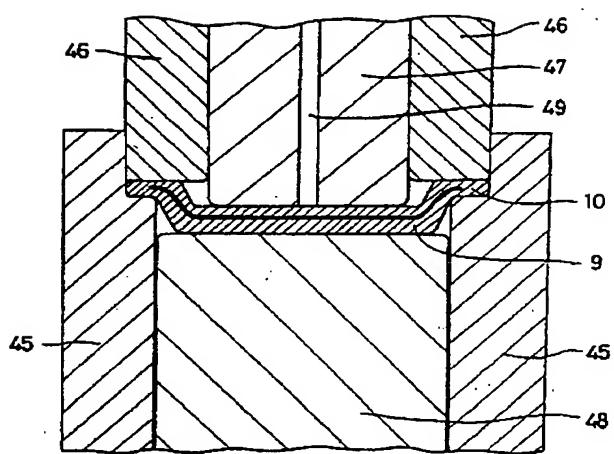
第 6-D 図



第 6-E 図



第 7-A 図



第 7-B 図

